Chemie.

Über 9-Nitroso-trans-dekalin und ein neues Radikal mit vierwertigem Stickstoff

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Dipl.-Chem. **Wolfgang Liegel**
aus Essen

Breslau 1940

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei e. G. m. b. H., Breslau 1, Ursulinerstraße 1

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität Breslau.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Hückel.

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Meyer.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Das Ziel nachfolgender Untersuchungen war es, einen Beitrag zur Chemie der Nitrosoverbindungen zu liefern. Es galt im Besonderen festzustellen, inwieweit sich eine Nitrosogruppe, die sich nicht an einem aromatischen Kern befindet, analog der Carbonylgruppe verhält. Als Beispiel für eine nicht-aromatische Nitrosoverbindung wurde das 9-Nitroso-trans-dekalin (1)[1]) gewählt. Damit war gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die bereits gut bekannten Reaktionen einer aromatischen Nitrosoverbindung mit denen einer nicht-aromatischen zu vergleichen.

Kurzer Überblick über die Geschichte der Nitrosokohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung der aliphatischen.

Wichtig für die Kenntnis der wahren C-Nitrosoverbindungen war die Feststellung Piloty's[2]), daß diese im allgemeinen nur dann beständig sind, wenn sie die Nitrosogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, das keinen Wasserstoff mehr besitzt. Daraus erklären sich die vergeblichen Versuche V. Meyers, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Stoffe der Fettreihe aliphatische Nitrosoverbindungen zu erhalten[3]). Es entstanden an Stelle der zu erwartenden Verbindungen mit der Gruppe $>CH \cdot NO$ in allen Fällen die entsprechenden Isonitrosoverbindungen. Die Folgerung, die V. Meyer daraus zog[4]), nämlich die Existenzfähigkeit wahrer Nitrosoverbindungen überhaupt anzuzweifeln, wurde aber dann dadurch widerlegt, daß es v. Baeyer[5]) und Thiele[6]) gelang, durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Terpineolacetat bzw. Tetramethyläthylen Verbindungen zu erhalten, die unzweifelhaft als wahre Nitrosoverbindungen angesprochen werden mußten. Dem von v. Baeyer[7]) entdeckten und von Bamberger[8]) erstmalig in festem Zustand abgeschiedenen Nitrosobenzol mußte nunmehr auf Grund der mit den obigen Verbindungen übereinstimmenden Eigenschaften ebenfalls einwandfrei der Charakter einer wahren Nitrosoverbindung zuerkannt werden[9]).

Aus der Konstitution und der Bildungsweise der bis dahin bekannten Nitrosoverbindungen folgerte Piloty[2]), daß es möglich sein müsse, diese Stoffe allgemein aus Verbindungen zu synthetisieren, welche die Gruppe —NHOH oder $—NO_2$ an

ein sonst tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gebunden enthalten. In Verfolg dieser Erkenntnis gelang ihm die Darstellung des ersten Nitrosokohlenwasserstoffs der Fettreihe, des 2-Nitroso-2,5-dimethylhexans durch Reduktion der Nitroverbindung[10]). Bamberger, dem wir die Beschreibung einer ganzen Reihe von Homologen des Nitrosobenzols und ihrer Reaktionen verdanken[11]), begründete auf der Caro'schen Darstellungsweise des Nitrosobenzols aus Anilin durch Oxydation mit Sulfomonopersäure[12]) eine Methode zur Gewinnung aliphatischer Nitrosokohlenwasserstoffe aus den entsprechenden tertiären Aminen, die im allgemeinen leichter zugänglich sind als die Nitroverbindungen. Auf diese Weise erhielt er als einfachsten Vertreter der Nitrosoparaffine das Nitrosoisobutan sowie das 2-Nitroso-2-methylbutan[13]). Weitere aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe sind bisher nicht bekannt geworden.

Verhalten der C-Nitrosoverbindungen in Lösung.

Die augenfälligste Eigenschaft aller C-Nitrosoverbindungen ist deren grüne bis blaue Farbe im geschmolzenen und gelösten Zustand, während die kristallisierten Stoffe selbst farblos sind.

An den oben erwähnten aliphatischen Nitrosokohlenwasserstoffen machten Piloty[10]) und Bamberger[13]) die bemerkenswerte Beobachtung, daß diese in verschiedenen organischen Mitteln bei niedriger Temperatur zunächst farblos in Lösung gehen. Schon nach kurzer Zeit nehmen die Lösungen eine schwach blaue Farbe an, die sich allmählich vertieft. Erst nach einigen Stunden erreicht sie den Farbton, der beim Erhitzen der Lösungen sofort entsteht.

Wie die genannten Forscher nun auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen, ist der Wechsel in der Farbe der gelösten Nitrosoverbindungen durch eine Änderung ihres Molekularzustandes bedingt. In den farblosen Lösungen liegen diese nach dem kryoskopischen Befund als Doppelmoleküle vor. Aus diesem Grunde hat man auch die kristallinen Verbindungen als bimolekular anzusprechen. Mit der Blaufärbung der Lösung und allmählichen Vertiefung der Farbe läuft eine Depolymerisation parallel, die erst nach einigen Stunden ihr Ende erreicht. In verdünnten Lösungen sind dann nur die einfachen, blauen Molekeln vorhanden, während konzentriertere Lösungen einen durch die molare Konzentration bestimmten Prozentgehalt nicht zerfallener Doppelmoleküle enthalten; letzteres ergibt sich aus der Tatsache, daß der für das Molekulargewicht gefundene Wert, welcher den der einfachen Formel entsprechenden Betrag übersteigt — bei konstant gehaltener Versuchstemperatur — keine Veränderung mehr erfährt.

In bezug auf die Abhängigkeit des scheinbaren Molekulargewichts in Lösung von der Konzentration verhalten sich die aliphatischen wie die aromatischen Nitrosoverbindungen. Diese lösen sich in fast allen Lösungsmitteln mit grüner bis grünblauer Farbe; die Lösungen enthalten überwiegend Einzelmoleküle. Die Depolymerisation erfolgt bei ihnen momentan. Daß aber auch die aromatischen Nitrosoverbindungen in kristallisierter (farbloser) Form bimolekular vorliegen, geht eindeutig aus dem Ergebnis einer von Piloty durchgeführten Molekulargewichtsbestimmung des Nitrosobenzols in flüssiger Blausäure hervor.

Eine Sonderstellung unter den aromatischen Nitrosoverbindungen nehmen die beiden di-o-methylierten Nitrosobenzole, das 2,6-Dimethyl-nitrosobenzol und das Nitrosomesitylen[14]) ein. Ihre Lösungen sind infolge einer nur geringen Dissoziation der dimeren Molekeln in der Kälte äußerst schwach gefärbt. Die Farbe und damit der Molekularzustand ist hier stark temperaturabhängig, indem eine Erhöhung der Temperatur eine entsprechende Vertiefung der Farbe zur Folge hat, die aber beim Erkalten in demselben Grade wieder zurückgeht. Derselbe deutlich erkennbare Einfluß der Temperatur auf den Farbton der Lösung — wenn auch nicht ebenso stark ausgeprägt — besteht beim α-Nitrosonaphtalin[15]), sowie für bestimmte Lösungsmittel, z. B. für Eisessig, auch bei einigen andern methylierten Nitrosobenzolen[11]).

Besonderer Erwähnung bedürfen noch zwei Nitrosokohlenwasserstoffe, nämlich das 5-Nitrosopseudocumol[16]) und das 2-Nitroso-1,4-dimethylnaphtalin[17]), welche kristallisiert außer in der farblosen dimeren Aggregatform auch in einer grünen, also monomolekularen Modifikation auftreten, sowie das 3,4-Dimethyl-nitrosobenzol, das bisher nur in dieser Form bekannt geworden ist[11]).

Das 9-Nitroso-trans-dekalin ist nun der erste nicht-aromatische Nitrosokohlenwasserstoff, von dem man ebenfalls beide Kristallformen, die farbige monomolekulare und die farblose dimolekulare kennt[1]). Man durfte von vornherein erwarten, daß das Nitrosodekalin als Derivat eines gesättigten Kohlenwasserstoffs ein den aliphatischen Nitrosoverbindungen analoges Verhalten zeigen würde. In Übereinstimmung mit dieser Tatsache konnten sämtliche sich auf die Molekularform beziehenden Erscheinungen als vollkommen identisch mit denen der aliphatischen Verbindungen erwiesen werden: Die Farbe der einfachen Molekel ist also rein blau. Sie tritt beim Lösen der dimeren Kristallform bei niedriger Temperatur nicht sofort auf, sondern stellt sich erst allmählich ein. Der zeitliche Verlauf dieser Dissoziation wurde an Hand kryoskopischer Messungen in einer ben-

zolischen Lösung verfolgt. Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse war es aus den früher dargelegten Gründen erforderlich, bei konstanter Temperatur zu arbeiten. Bei 6° hatte die Depolymerisation nach 6—7 Stunden ihr Ende erreicht. In einer erwärmten Lösung waren von Beginn an nur einfache Molekeln enthalten. Der Vollständigkeit halber sei noch die an und für sich selbstverständliche Tatsache angefügt, daß das Dissoziationsgleichgewicht natürlich auch von der Konzentration abhängt. Andernfalls wäre es nicht möglich, die dimolekulare Verbindung umzukristallisieren.

Verhalten des Nitrosodekalins gegen organische Stickstoffbasen und Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff.

Aus den im Vorhergehenden geschilderten Verschiedenheiten lassen sich aber keine prinzipiellen Unterschiede zwischen den aromatischen und den aliphatischen Nitrosoverbindungen herleiten. Diese sind vielmehr nur gradueller Art. Es wird auf Grund der im Folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse gezeigt werden, daß sich diese Feststellung auch auf die chemischen Umsetzungen übertragen läßt, mit einer Ausnahme allerdings: Das bereits von Piloty beobachtete Unvermögen der nichtaromatischen Nitrosoverbindungen zu Kondensationsreaktionen[18]) wurde am 9-Nitroso-trans-dekalin von neuem bestätigt. Weder mit Anilin noch mit Cyclohexylamin noch mit Phenylhydroxylamin trat unter verschiedenen Bedingungen eine Kondensation zu einer Azo- bzw. Azoxyverbindung ein. Nach Bamberger sind aber auch die aromatischen Nitrosoverbindungen keineswegs in ihrer Gesamtheit zu solchen Kondensationen mit organischen Stickstoffbasen befähigt[19]). Ebensowenig läßt sich eine bestimmte aromatische Nitrosoverbindung mit jedem beliebigen primären Amin oder Hydroxylamin zur Reaktion bringen[20]). Insbesondere sind gemischt aromatisch-aliphatische Azoverbindungen auf diesem Wege niemals erhalten worden; rein aliphatische gibt es, abgesehen von dem gasförmigen Azomethan[21]), überhaupt nicht.

Während die Azoverbindungen aber auch durch Oxydation der entsprechenden di-substituierten Hydrazine zugänglich sind, ist man zur Gewinnung der Azoxyverbindungen eigentlich ausschließlich auf die Nitrosoverbindungen angewiesen. Bekanntlich führt die Kondensation einer aromatischen Nitrosoverbindung mit einem gleich substituierten Hydroxylamin im alkalischen Medium zu der zu erwartenden Azoxyverbindung. Bei Verwendung verschieden substituierter Ausgangsstoffe entstehen aber nicht die gemischten, sondern infolge gegenseitiger Reduk-

tion und Oxydation jeweils die beiden einfachen Azoxyverbindungen; diese gehen also aus den Nitrosoverbindungen stets durch Vereinigung mit dem zugehörigen, primär erzeugten Hydroxylamin hervor[22]). Auf Grund dieser Erfahrungen wurde das Nitrosodekalin zunächst einmal in bezug auf sein Verhalten gegenüber dem Dekalylhydroxylamin unter den üblichen Kondensationsbedingungen untersucht. Es zeigte hierbei nicht die geringste Neigung zur Bildung einer Azoxyverbindung. Gegenüber Phenylhydroxylamin verhielt es sich insofern wie eine aromatische Nitrosoverbindung[22]), als es dieses zum Azoxybenzol oxydierte. Die Umsetzung des Nitrosodekalins selbst blieb, wie es nach dem Ergebnis des vorigen Versuchs nicht anders zu erwarten war, beim primären Reaktionsprodukt, dem Dekalylhydroxylamin, stehen.

Auch mit Benzylcyanid und Acetylaceton ließ sich keine Kondensation erzielen. Jedoch lassen sich aus diesem Umstand noch keine allgemeinen Rückschlüsse ziehen. Solche Kondensationen mit reaktionsfähiger Methylengruppe geht eigentlich nur das basische p-Nitroso-dimethylanilin verhältnismäßig leicht ein[23]). Die Kondensation des Nitrosobenzols erfordert ganz besonders stark aufgelockerte Wasserstoffatome und ist mit den genannten Verbindungen ebenfalls nicht durchführbar.

Einwirkung alkoholischen Kalis auf Nitrosodekalin.

Da die Versuche, das Nitrosodekalin in Eisessig mit Aminen zu kondensieren, nicht zum Erfolg führten, wurden dieselben in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Alkali als Kondensationsmittel wiederholt. Eine merkbare Umsetzung — wenn auch nicht die gewünschte Kondensation — fand erst bei Anwendung größerer Alkali-Konzentrationen statt. Als wesentlichstes Reaktionsprodukt konnte Dekalylhydroxylamin isoliert werden. Das Amin hatte dabei keine Veränderung erfahren. Die Umwandlung des Nitrosodekalins in das Hydroxylaminodekalin war also nur durch das Alkali bewirkt worden.

Das genaue Studium dieser Reaktion ergab in einer an Alkali 10-proz. alkoholischen Lösung, daß sich neben dem Hydroxylamin in beachtenswerter Menge Nitrodekalin gebildet hatte. Dieses Resultat stimmt mit den von Bamberger am Nitrosobenzol gemachten Beobachungen überein. Letzteres wird durch Alkali in der Hauptsache in Azoxybenzol — als sekundäres Reaktionsprodukt primär entstandenen Phenylhydroxylamins mit intaktem Nitrosobenzol — und in Nitrobenzol übergeführt[24]).

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse darf man erwarten, daß sich die als Cannizzaro'sche Reaktion bekannte Disproportionierung, die alle den wahren C-Nitrosoverbindungen analogen Aldehyde erleiden, in entsprechender Weise auch allgemein auf die Nitrosoverbindungen übertragen läßt.

Die Grignard'sche Reaktion beim Nitrosodekalin.

Besondere Bedeutung war dem Ergebnis der Einwirkung von Grignardverbindungen auf das Nitrosodekalin beizumessen, ist doch bisher noch keine nicht-aromatische Nitrosoverbindung in dieser Richtung untersucht worden. Der Gedanke, die Grignard'sche Reaktion auch bei den Nitrosoverbindungen in Anwendung zu bringen, wurde zuerst von Wieland[25]) am Nitrosobenzol verwirklicht, lange Zeit, nachdem Piloty seine Arbeiten über die aliphatischen Nitrosoverbindungen abgeschlossen hatte[18]). Jedoch wurden den Erwartungen entsprechende Erfolge nur mit den aromatischen Grignard-Reagentien erzielt, während die Versuche, mittels aliphatischer Grignard-Verbindungen zu den gemischten sekundären Hydroxylaminen zu gelangen, fehlschlugen.

Die gleichen Mißerfolge bezüglich einer normal verlaufenden Grignardierung mit aliphatischen Mitteln ergaben sich am Nitrosodekalin. Methyl-magnesiumjodid, Äthyl-magnesiumbromid, Cyclohexyl-magnesiumchlorid und tert. Butylmagnesiumchlorid bewirkten unter verschiedenen Versuchsbedingungen lediglich eine Reduktion des Nitrosodekalins zum Hydroxylaminodekalin. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß eine weitere Durcharbeitung dieser Reaktionen zur Gewinnung der theoretisch interessierenden sekundären Hydroxylamine ohne aromatischen Substituenten führen wird.

Glatt dagegen verlief die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid. Ohne den von Wieland bei der gleichen Umsetzung des Nitrosobenzols erwähnten Schwierigkeiten, die durch einen Kontrollversuch bestätigt werden konnten, zu begegnen, gelangte man zum Phenyl-tert.-dekalyl-hydroxylamin (2), einer farblosen Substanz vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 141 bis 143°. An der Luft färbt es sich schon im Laufe eines Tages deutlich braun, besonders umkristallisierte Präparate zersetzen sich schnell. Das reine Rohprodukt hält sich aber in einem gut verschlossenen Röhrchen längere Zeit fast unverändert und ist auch dann noch zu allen nachstehend aufgeführten Reaktionen verwendbar. In Äther, Benzol, Cyclohexan, Dioxan löst sich

das Phenyl-dekalyl-hydroxylamin sehr leicht, ziemlich gut in Alkohol und schwer in Petroläther. Der Hydroxylamincharakter äußert sich in der Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, die schon in der Kälte geschwärzt wird, sowie in der Bildung von Acylderivaten. Zur Charakterisierung wurden die Acetylverbindung, Schmp. 87°, die Benzoylverbindung, Schmp. 133°, sowie die p-Nitrobenzoyl-verbindung, Schmp. 142—143°, dargestellt.

Durch alkalische Reduktion mittels Natrium und Alkohol sowie durch katalytische Hydrierung mit Palladium entsteht aus dem Hydroxylamin das Phenyl-9-trans-dekalylamin $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$ (4) vom Schmp. 81°. Es bildet feine farblose Nädelchen (aus Alkohol), ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und läßt sich durch Wasserdampfdestillation rein gewinnen und vom Hydroxylamin trennen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure erhält man eine in grünen, violett schimmernden Blättchen kristallisierende Substanz vom Schmp. 159°. Die grüne Farbe weist darauf hin, daß kein Nitrosamin vorliegt, sondern eine Nitrosoverbindung, die dem p-Nitrosodimethylanilin entspricht (5). Dies wird bestätigt durch das Ergebnis der Reduktion, die zu einem Amin führt, das stark luftempfindlich ist, was für eine p-Stellung der Aminogruppe spricht. Wegen seiner leichten Veränderlichkeit wurde das p-Amino-phenyl-9-trans-dekalylamin (6) nicht rein erhalten; durch seine beständige Acetylverbindung vom Schmp. 212—213° ließ es sich jedoch gut charakterisieren. Es ist bemerkenswert, daß das Phenyldekalylamin, obwohl es ein sekundäres Amin ist, eine Nitrosierung erfährt, wie sie sonst nur bei tertiären aromatischen Aminen bekannt ist. Offensichtlich setzt das tertiäre Dekalyl die Reaktionsfähigkeit der sekundären Aminogruppe durch Abschirmung so stark herab, daß sie als reaktionsfähige Gruppe praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt.

Dieser Grund dürfte wohl auch dafür maßgebend sein, daß die Darstellung eines Acetyl- bzw. Benzoylderivats nicht gelang. Auch der Oxydation setzt das Dekalylanilin einen unüberwindlichen Widerstand entgegen. Sowohl Wasserstoffperoxyd für sich und in alkoholischer Lösung als auch Kaliumpermanganat in Aceton blieben ohne jede Einwirkung.

Phenyl-9-trans-dekalyl-stickstoffoxyd (3).

Die Oxydation von sekundären Hydroxylaminen führt zu einer interessanten Verbindungsklasse, nämlich zu Abkömmlingen des Stickstoffdioxyds[26]). Die Anzahl der bisher bekannten

Radikale mit vierwertigem Stickstoff ist gering. Außer Pilotys Porphyrexid[27]) und Porphyrindin[28]) sind nur einige wenige einfach gebaute Radikale mit aromatischen Substituenten vom Typus des Diphenylstickstoffoxyds dargestellt worden[29]). Ein der gleichen Gruppe angehörendes Radikal, in dem aber der eine aromatische Rest durch einen nicht-aromatischen Substituenten, das tert. Dekalyl, ersetzt ist, wurde in einfacher Weise im Verlauf der weiteren Untersuchungen aufgefunden. Die Frage nach der Existenzfähigkeit solcher Stickstoffdioxyd-Radikale ohne aromatischen Substituenten kann aber erst entschieden werden, nachdem die Darstellung der entsprechenden sek. Hydroxylamine geglückt ist.

Auf das neue Radikal wurde man bereits bei der Aufarbeitung der oben behandelten Grignardierung aufmerksam. Die ätherische Lösung des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins veränderte sich beim Stehen an der Luft allmählich unter Rotfärbung. Dem vom Äther befreiten Hydroxylamin konnte das anhaftende Radikal mit kaltem Petroläther entzogen werden. Aus dem nach dem Abdestillieren des Petroläthers verbleibenden roten Öl ließ es sich in kristalliner Form fast rein isolieren.

Diese Beobachtungen führten zu einem guten Darstellungsverfahren für das Phenyl-dekalyl-stickstoffoxyd durch direkte Behandlung einer benzolischen Lösung des Hydroxylamins mit reinem Sauerstoff. Aus der Menge des aufgenommenen Sauerstoffs und der Bildung von Wasserstoffperoxyd, das mit Titanschwefelsäure nachgewiesen und titrimetisch bestimmt wurde, ergibt sich, daß die Umsetzung nach der Gleichung

$$2\ C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot C_{10}H_{17} + O_2 = 2\ C_6H_5 \cdot NO \cdot C_{10}H_{17} + H_2O_2$$

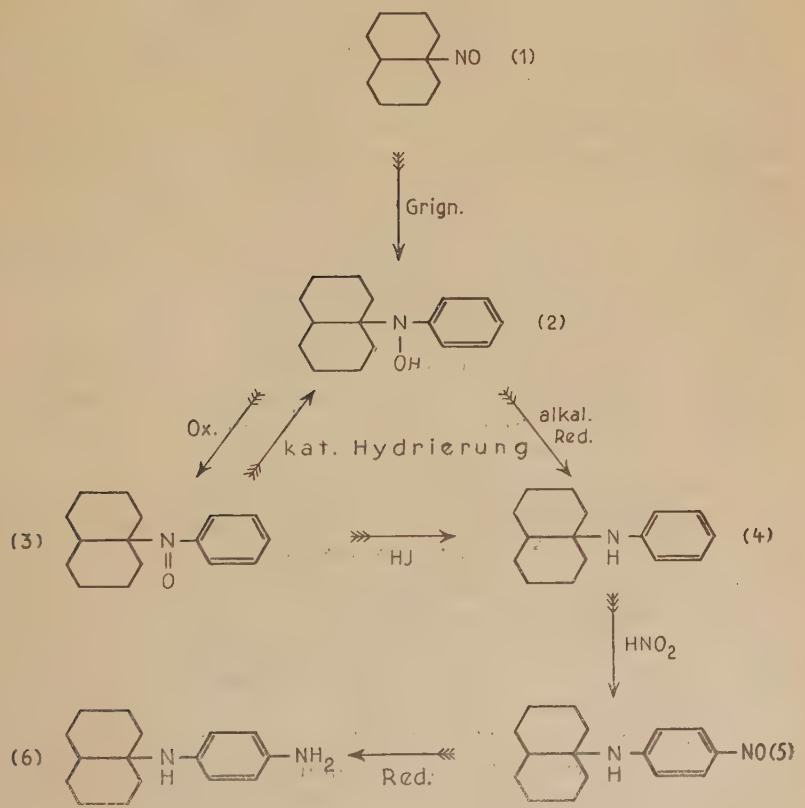
vor sich geht. Das Radikal entsteht demnach unmittelbar durch Autoxydation des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins. Die Bildung eines Peroxyds wie bei den Kohlenstoff-Radikalen wurde niemals beobachtet.

Überhaupt zeichnet sich das Phenyl-dekalyl-stickstoffoxyd durch eine für ein Radikal außergewöhnliche Reaktionsträgheit aus. Es ist in kristallisiertem Zustand an der Luft durchaus beständig. Auch in Lösung scheint es sich nach den gemachten Erfahrungen lange Zeit unzersetzt zu halten. Selbst mit Wasserdampf läßt sich das Phenyl-dekalyl-stickstoffoxyd ohne Zersetzung destillieren. Bei seiner Reingewinnung bietet die Wasserdampf-Destillation gegenüber der Sublimation im Hochvakuum sogar den Vorzug einer besseren Trennung vom Hydroxylamin.

Die reine Verbindung schmilzt bei 83°. Sie bildet granatrote Nadeln (durch Sublimation erhalten) oder hellrote, goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol) und löst sich in allen organischen Lösungsmitteln spielend leicht. Außer nach der oben gegebenen Vorschrift ist sie auch nach der allgemeinen Darstellungsmethode von Wieland durch Oxydation des in Äther gelösten Hydroxylamins mittels Silberoxyds zugänglich.

Durch katalytische Hydrierung wird das Oxyd über das Hydroxylamin zum Phenyl-dekalylamin reduziert. Im gleichen Sinn wirkt Jodwasserstoffsäure auf das Radikal ein. Die Menge des dabei gebildeten Jods, das mit Thiosulfat titriert wurde, befindet sich wie die zur Reduktion notwendige Menge Wasserstoff in Übereinstimmung mit der Theorie.

Zusammenfassende Übersicht in Formeln:



Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 9-Nitroso-trans-dekalins.

Technisches Dekalin wurde auf der Schüttelmaschine so lange mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, bis diese sich nicht mehr braun färbte. Zur weiteren Reinigung wurde das Dekalin in kleinen Portionen mehrere Tage über Natrium gekocht und, als sich neu hinzugefügtes Natrium nicht mehr veränderte, destilliert. Auf diese Weise vorgereinigtes Dekalin wurde nach der Vorschrift von Nametkin[30]) nitriert. Zur Trennung von sekundären Produkten wurde das Nitrierungsprodukt mit Alkali behandelt[30]). Das der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogene tertiäre Nitrodekalin wurde im Hochvakuum destilliert und bei 14 mm Druck fraktioniert[1]). Nun wurde mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther so lange reduziert, bis die zuerst auftretende blaue Farbe der Lösung verschwunden war. Beim Einengen der ätherischen Lösung schied sich das 9-trans-Dekalyl-hydroxylamin ab, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 70—90°) gereinigt wurde. Dieses wurde in Portionen von je 35 g in 60 ccm Alkohol mit 50 ccm Wasserstoffperoxyd[1]) 8 Stunden gekocht. Das Nitrosodekalin schied sich als blaues Öl ab und wurde sofort im Vakuum destilliert. Das erstarrte Destillat wurde zerrieben, mit Äther von Zimmertemperatur dekantiert und gut ausgewaschen. Die Kristalle waren dann rein weiß und rein; Schmp. 100—101°. In Dioxan ist das Nitrosodekalin sehr leicht löslich; dieses eignet sich daher wegen der großen Verluste nicht zum Umkristallisieren. Die Löslichkeit in Äther ist gering. Die Substanz muß in einer Reibschale äußerst fein gepulvert und längere Zeit mit dem Äther im Wasserbad erwärmt werden. Größere Kristalle werden selbst innerhalb mehrerer Stunden von siedendem Äther nicht gelöst.

Molekulargewichtsbestimmung des Nitrosodekalins in Benzol-Lösung (kryoskopisch).

a) Die Messung erfolgte 10 Minuten nach Einwerfen der Substanz in das auf 40° erwärmte Benzol.

Einwaage: 0,0927; 0,1538 g Substanz,
17,8 g Benzol.
Depression: 0,156°; 0,253°.
Molgewicht, gef.: 169; 173.
ber.: 167 für die monomolekulare,
334 für die dimolekulare Form.

b) Zeitliche Abhängigkeit des Molekularzustandes in einer benzolischen Nitrosodekalin-Lösung bei 6°:

0,0518 g Nitrosodekalin, 17,9 g Benzol.

Zeit	Depr.	Molgew.	Zeit	Depr.	Molgew.
5 Min.	0,048	305,5	$3\frac{1}{4}$ Std.	0,077	190,5
10 "	0,0495	296,5	$3\frac{1}{2}$ "	0,078	188
15 "	0,051	288	$3\frac{3}{4}$ "	0,079	186
30 "	0,054	271	4 "	0,080	183
45 "	0,057	257	$4\frac{1}{4}$ "	0,081	181
1 Std.	0,060	244,5	$4\frac{1}{2}$ "	0,083	177
$1\frac{1}{4}$ "	0,0625	235	$4\frac{3}{4}$ "	0.0825	178
$1\frac{1}{2}$ "	0,065	225,5	5 "	0,083	177
$1\frac{3}{4}$ "	0,066	222	$5\frac{1}{4}$ "	0,084	174,5
2 "	0,069	213	$5\frac{1}{2}$ "	0,085	173
$2\frac{1}{4}$ "	0,0725	202	$5\frac{3}{4}$ "	0,084	174,5
$2\frac{1}{2}$ "	0,073	201	6 "	0,086	170,5
$2\frac{3}{4}$ "	0,075	195,5	$6\frac{1}{2}$ "	0,087	168,5
3 "	0,075	195,5	7 "	0,086	170,5

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 9-Nitroso-trans-dekalin.

N-Phenyl-N-9-trans-dekalyl-hydroxylamin (2).

Zu einer mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlten Grignard-Lösung aus 1,6 g Magnesium und 10,5 g Brombenzol in 60 ccm absol. Äther wird die tief azurblaue auf —15° abgekühlte Lösung von 5 g 9-Nitroso-trans-dekalin in 100 ccm absol. Äther (gelöst durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad) unter dauerndem Schütteln innerhalb einer Viertelstunde hinzufließen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit nimmt dabei eine hellorange Farbe an, während sich an der Wandung des Kolbens einige farblose Kristalle abscheiden. Nach einer halben Stunde gießt man auf wenig Eis, dessen Menge man so bemißt, daß mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, über dem sich die nunmehr gelbrot gefärbte Ätherlösung befindet; die ätherische Schicht wird mit dem durch dreimaliges Ausäthern erhaltenen Ätherauszug vereinigt. Am besten arbeitet man in Stickstoffatmosphäre, um eine möglichst gute Ausbeute an Phenyl-dekalyl-hydroxylamin zu erhalten. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Ätherlösung allmählich von

oben aus zusehends röter. Sie wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei geringem Unterdruck auf dem Wasserbade schnell abdestilliert. Es hinterbleiben 8,3 g rot gefärbte Kristalle, die man durch mehrmaliges Ausziehen mit auf —15° abgekühltem Petroläther (Sdp. 30—50°) fast farblos erhält. Aus den petrolätherischen Mutterlaugen läßt sich eine weitere Fraktion des Hydroxylamins gewinnen, die, wie oben beschrieben, gereinigt wird. Nach einer dritten Fraktion kann man aus den eingeengten Mutterlaugen auch beim Abkühlen mit Kohlensäureschnee keine Kristalle mehr erhalten. Durch Umkristallisieren der vereinigten Fraktionen aus niedrig siedendem Petroläther unter Luftabschluß werden 6,3 g derbe, farblose Kristalle erhalten, die im offenen Kapillarrohr bei 141—143° unter Rotfärbung schmelzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft allmählich braun werden.

Analyse:

4,219 mg Subst.: 12,091 mg CO_2, 3,557 mg H_2O.
$C_{16}H_{23}ON$. Ber.: C = 78,32%, H = 9,45%;
Gef.: C = 78,16%, H = 9,45%.
12,64 mg Subst.: 0,630 ccm N_2 bei 19,5° und 750 mm.
Ber.: N = 5,71%, gef.: N = 5,74%.

Molekulargewicht, kryoskopisch, in Stickstoffatmosphäre bestimmt:

17,483 g Benzol (k = 5,1).
0,1078 g Subst.: $\triangle t = 0{,}126°$, gef.: M = 249,5,
0,1353 g Subst.: $\triangle t = 0{,}163°$, gef.: M = 242,
ber.: M = 245.

Acetylverbindung des Hydroxylamins.

0,4 g Dekalyl-phenyl-hydroxylamin werden mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und einigen Kriställchen wasserfreien, vorher frisch geschmolzenen Natriumacetats in einem Reagenzglas kurze Zeit sehr vorsichtig über der freien Flamme erwärmt. Alsbald ist eine klare, schwach hellgelb gefärbte Lösung entstanden, die bei —20° im Kühlschrank aufbewahrt wird. Nach vier Stunden scheidet sich die Acetylverbindung aus der Lösung in weißen Kristallen ab. Sie wird abgesaugt, mit etwas Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 87°.

Analyse:

3,996 mg Subst.: 11,06 mg CO_2, 3,16 mg H_2O.
$C_{18}H_{25}O_2N$. Ber.: C = 75,23%, H = 8,77%;
Gef.: C = 75,47%, H = 8,85%.
10,618 mg Subst.: 0,440 ccm N_2 bei 21° und 759 mm.
Ber.: N = 4,87%, gef.: N = 4,80%.

Benzoylverbindung des Hydroxylamins.

0,4 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin werden in 5 ccm Pyridin gelöst und langsam unter Eiskühlung 0,25 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Nach 12 Stunden wird die rot gefärbte Pyridinlösung unter guter Außenkühlung auf eiskalte 20-proz. Schwefelsäure gegossen. Die schwefelsaure Lösung wird ausgeäthert, der Äther zweimal mit verdünnter Schwefelsäure, sodann mit Sodalösung und Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein hellbraunes Öl, das beim Anreiben unter Kühlung mit Kohlensäureschnee kristallisiert. Man kristallisiert zweimal aus Petroläther (Sdp. 30—50°) um und erhält weiße Kristalle vom Schmp. 133°.

Analyse:

4,014 mg Subst.: 11,666 mg CO_2, 2,876 mg H_2O.
$C_{23}H_{27}O_2N$. Ber.: C = 79,05%, H = 7,80%;
Gef.: C = 79,20%, H = 8,02%.
13,322 mg Subst.: 0,475 ccm N_2 bei 19° und 759 mm.
Ber.: N = 4,01%, gef.: N = 4,15%.

p-Nitrobenzoyl-Verbindung des Hydroxylamins.

0,4 g Dekalyl-phenyl-hydroxylamin in 5 ccm Pyridin werden unter guter Kühlung mit 0,3 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und das Gemisch über Nacht reagieren gelassen. Die tiefrote Lösung wird wie bei der Benzoylverbindung aufgearbeitet. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl wird in Petroläther aufgenommen und die Lösung zweimal mit Tierkohle behandelt. Die nach dem Abdestillieren des Petroläthers zurückbleibenden gelben Kristalle der p-Nitrobenzoyl-Verbindung werden noch dreimal aus Petroläther (Sdp. 50—70°) umkristallisiert und zeigen dann den Schmp. 142—143°.

Analyse:

4,040 mg Subst.: 10,40 mg CO_2, 2,37 mg H_2O.
$C_{23}H_{26}O_4N_2$. Ber.: C = 70,03%, H = 6,64%;
Gef.: C = 70,21%, H = 6,58%.
9,549 mg Subst.: 0,600 ccm N_2 bei 21° und 737 mm.
Ber.: N = 7,10%, gef.: N = 7,07%.

Phenyl-9-trans-dekalyl-amin (4).

a) Durch alkalische Reduktion des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins.

0,5 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin werden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1 g Natrium reduziert. Durch Außenkühlung ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit nicht über 45° ansteigt. Nach beendeter Reaktion wird mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zur Trennung von neutralen Bestandteilen wird das im Äther befindliche Amin mit verdünnter Schwefelsäure herausgeholt, durch Alkalischmachen der schwefelsauren Lösung wieder in Freiheit gesetzt, von neuem ausgeäthert und nach dem Trocknen mit festem Ätzkali und Abdampfen des Äthers mehrmals aus Petroläther (Sdp. 30—50°) umkristallisiert. Es werden 0,2 g farblose Kristalle (Nadeln) vom Schmp. 81° erhalten.

Analyse:

3,870 mg Subst.: 11,930 mg CO_2, 3,510 mg H_2O.
$C_{16}H_{23}N$. Ber.: C = 83,79%, H = 10,11%;
Gef.: C = 84,00%, H = 10,17%.
7,926 mg Subst.: 0,415 ccm N_2 bei 19° und 759 mm.
Ber.: N = 6,11%, gef.: N = 6,10%.

b) Durch katalytische Hydrierung des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins.

1 g Dekalyl-phenyl-hydroxylamin wird in 40 ccm reinem Alkohol gelöst und mit 2 g eines Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators (etwa 5% Pd) bei Zimmertemperatur hydriert. Wasserstoffaufnahme 120 ccm, ber. rund 100 ccm, in 45 Minuten. Nach beendeter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert, die alkoholische Lösung des Dekalylanilins mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wird alkalisch gemacht und das Amin mit Wasserdampf destilliert. Es wird vom Wasser abfiltriert und ist

nach dem Trocknen im Exsikkator sofort schmelzpunktsrein. Mit dem nach a) gewonnenen Amin zeigt es keine Schmelzpunktsdepression.

p-Nitroso-phenyl-9-trans-dekalylamin (5).

Zu einer Lösung von 1 g 9-trans-Dekalyl-anilin-hydrochlorid (erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absol. ätherische Lösung des Amins) in 15 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit Eis langsam eine konzentriert-wäßrige Lösung von 1,2 g Natriumnitrit tropfenweise hinzugefügt. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird noch einige Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und dann mit 150—200 ccm Wasser versetzt, wobei die Nitrosoverbindung ausfällt. Das Nitroso-phenyl-dekalylamin wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Es kristallisiert in tiefgrünen Blättchen mit bläulichem Schimmer vom Aussehen des p-Nitrosodimethylanilins. Sein Schmelzpunkt liegt bei 159—159,5°.

Analyse:

5,381 mg Subst.: 14,600 mg CO_2, 4,030 mg H_2O.

$C_{16}H_{22}ON_2$. Ber.: C = 74,36%, H = 8,58%;

Gef.: C = 74,00%, H = 8,38%.

2,970 mg Subst.: 0,276 ccm N_2 bei 17,5° und 751 mm.

Ber.: N = 10,85%, gef.: N = 10,86%.

Katalytische Hydrierung des p-Nitroso-phenyl-9-dekalylamins.

0,5 g p-Nitroso-dekalyl-anilin werden in 10 ccm reinem Alkohol gelöst und unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Palladium-Tierkohle hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt, das Amin (6) durch Alkali in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung, die sich an der Luft violett färbt, wird über Natriumhydroxyd getrocknet und mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid, in absol. Äther gelöst, versetzt. Die Acetylverbindung fällt alsbald aus der ätherischen Lösung aus; sie wird noch zweimal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert und schmilzt dann bei 212 bis 213°.

Reduktion des p-Nitroso-9-trans-dekalyl-anilins mit Zink und Eisessig.

0,5 g Nitroso-amin werden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 0,5 g Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig versetzt. Die

Reduktion ist nach einigen Minuten beendet. Nach dem Abfiltrieren des unverbrauchten Zinks wird die Lösung mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Das Amin wird ausgeäthert und ebenfalls in die Acetylverbindung übergeführt. Sie schmilzt bei 212—213° und gibt mit obiger keine Schmelzpunktsdepression.

Analyse:

5,444 mg Subst.: 15,050 mg CO_2, 4,450 mg H_2O.
$C_{18}H_{26}ON_2$. Ber.: C = 75,46%, H = 9,18%;
Gef.: C = 75,40%, H = 9,12%.
2,949 mg Subst.: 0,253 ccm N_2 bei 20° und 751 mm.
Ber.: N = 9,79%, gef.: N = 9,89%.

Phenyl-9-trans-dekalyl-stickstoffoxyd (3).

a) Aus den petrolätherischen Mutterlaugen des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins.

Die rot gefärbten Mutterlaugen wurden mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure durchgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und eingeengt. Nach einigen Tagen hatten sich aus dem Rückstand rote Kristalle ausgeschieden, die auf Ton abgepreßt und zur völligen Reinigung im Hochvakuum sublimiert wurden. Die dabei zuerst erhaltene Fraktion vom Schmp. 78° enthält noch etwas Phenyl-dekalyl-hydroxylamin, die zweite und die übrigen Fraktionen sind rein. Granatrote Kristalle, Nadeln vom Schmp. 83°, die beim Verreiben etwa die Farbe von Kaliumpyrochromat annehmen.

b) Durch Autoxydation des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins in Benzol-Lösung.

1 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin wird in 50 ccm Benzol in einer Schüttelente unter Luftausschluß gelöst. Die Schüttelente wird mit Sauerstoff gefüllt und sofort mit einem ebenfalls mit Sauerstoff gefüllten Meßrohr verbunden. Beim Schütteln der benzolischen Hydroxylamin-Lösung wird zunächst unter sofortiger Rotfärbung der Lösung begierig Sauerstoff aufgenommen. Die weitere Oxydation verläuft dann immer langsamer; erst nach drei Tagen ist die berechnete Menge Sauerstoff aufgenommen. Zwei Versuche hatten dasselbe Ergebnis:

I. Versuch:		II. Versuch:	
Zeit	Sauerstoff-Aufnahme (21–23°, 760 mm)	Zeit	Sauerstoff-Aufnahme (0°, 760 mm)
5 Min.	5,8 ccm	5 Min.	5,3 ccm
11 "	8,1 "	10 "	7,1 "
15 "	9,4 "	15 "	8,5 "
20 "	10,4 "	20 "	9,4 "
25 "	11,8 "	25 "	10,6 "
33 "	13,0 "	30 "	11,4 "
40 "	13,8 "	40 "	12,4 "
50 "	14,6 "	50 "	13,1 "
1 Std.	15,3 "	1 Std.	13,8 "
1¼ "	16,2 "	1¼ "	14,6 "
1½ "	16,8 "	1½ "	15,4 "
1¾ "	17,6 "	1¾ "	16,0 "
2 "	18,6 "	2 "	16,7 "
2½ "	19,8 "	2½ "	17,8 "
3 "	21,0 "	3 "	18,9 "
4 "	22,8 "	4 "	20,0 "
5 "	25,0 "	5 "	22,0 "
6 "	25,8 "	6 "	22,6 "
7 "	27,0 "	7 "	24,3 "
8 "	27,6 "	8 "	25,4 "
10 "	30,3 "	10 "	27,2 "
12 "	32,1 "	12 "	28,9 "
15 "	33,7 "	16 "	31,7 "
24 "	39,9 "	24 "	36,5 "
30 "	42,0 "	30 "	37,8 "
36 "	43,0 "	36 "	39,4 "
48 "	46,7 "	48 "	41,0 "
60 "	48,5 "	60 "	43,7 "
72 "	49,5 "	72 "	44,4 "
80 "	49,6 "	84 "	44,7 "
ber.: 49,4 ccm bei 22°,760 mm.		ber.: 45,7 ccm bei 0°,760 mm.	

Durch Ausschütteln der Benzol-Lösung mit Wasser kann rund ein Sechstel der theoretisch entstehenden Menge Wasserstoffperoxyd, das ohne weiteres mit Titanschwefelsäure nachweisbar ist, titrimetrisch erfaßt werden. Verbraucht: I. 5,3 ccm, II. 7,0 ccm $\frac{n}{10}$-Kaliumpermanganat-Lösung (ber.: 40 ccm).

Nach der Behandlung der Benzol-Lösung mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure wird durch darauffolgende Wasser-

dampfdestillation das Radikal sofort rein, Schmp. 83°, in quantitativer Ausbeute (0,95 g) erhalten. Aus 50-proz. Alkohol umkristallisiert, bildet es hellrote, goldglänzende Blättchen vom selben Schmelzpunkt.

Es wurde je eine Probe des nach a) und b) gewonnenen Radikals analysiert.

Analyse:
I. 4,113 mg Subst.: 11,90 mg CO_2, 3,30 mg H_2O.
II. 4,125 mg Subst.: 11,90 mg CO_2, 3,285 mg H_2O.
$C_{16}H_{22}ON$. Ber.: C = 78,65%, H = 9,07%;
I. Gef.: C = 78,91%, H = 8,99%.
II. Gef.: C = 78,68%, H = 8,91%.
I. 10,645 mg Subst.: 0,535 ccm N_2 bei 19,5° und 752 mm.
II. 10,277 mg Subst.: 0,512 ccm N_2 bei 19° und 741 mm.
Ber.: N = 5,73%; I. gef.: N = 5,82%,
II. gef.: N = 5,68%.

Molgewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol mit dem nach b) gewonnenen, durch Hochvakuum-Sublimation gereinigten Präparat:

17,20 g Benzol (k = 5,07),
0,1949 g Subst.: $\triangle t = 0{,}2465°$, Molgew. gef.: 234,5,
0,1030 g Subst.: $\triangle t = 0{,}128°$, Molgew. gef.: 238;
ber.: 244.

c) Durch Oxydation des Phenyl-dekalyl-hydroxylamins mit Silberoxyd.

0,5 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin werden in einem mit einem dicht sitzenden Korkstopfen verschlossenen Reagenzglas mit 10 ccm absol. Äther und 0,5 g trockenem Silberoxyd bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Lösung färbt sich augenblicklich tiefrot; nach wenigen Minuten ist alles Hydroxylamin zum Phenyl-dekalyl-stickstoffoxyd oxydiert; man entfernt jetzt das gebildete Wasser durch Schütteln mit etwas Natriumsulfat, filtriert, wäscht mit wenig Äther nach und verdampft den Äther. Das Oxydationsprodukt ist identisch mit dem nach a) und b) gewonnenen Präparat. Es ist sofort rein.

Durch Bestimmung des entstandenen Silbers wurde der Verlauf der Reaktion annähernd quantitativ ermittelt, indem aus dem gut ausgewaschenen Rückstand das überschüssige Silberoxyd mit Ammoniak herausgelöst wurde. Es wurden bei der Oxydation von 0,5 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin 0,28 g

Silber gewogen, entsprechend 0,30 g Silberoxyd, während nach der Berechnung 0,24 g Silberoxyd gebraucht werden.

Titration des Radikals mit Jod.

a) 0,175 g Phenyl-dekalyl-stickstoffoxyd werden in wenig Alkohol gelöst und mit angesäuerter Kaliumjodid-Lösung zusammengegeben. Nach 5 Minuten wird mit $\frac{n}{10}$-Natrium-thiosulfat-Lösung titriert. Verbraucht 21,8 ccm, ber. 21,5 ccm für 3 Atome Jod. Aus der Lösung konnten nach dem Alkalischmachen 0,160 g Phenyl-tert.-dekalylamin (ber. 0,164 g) durch Wasserdampfdestillation erhalten werden.

b) Zu einer Lösung von 0,087 g des Radikals in Eisessig wird Kaliumjodid-Lösung gegeben und das ausgeschiedene Jod titriert. Verbraucht 10,55 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat-Lösung (ber. 10,69 ccm); erhalten 0,079 g Amin (ber. 0,082 g).

Reduktion des 9-trans-Dekalyl-phenyl-stickstoffoxyds

a) zum Phenyl-dekalyl-hydroxylamin.

1 g des Radikals, in 50 ccm reinem Alkohol gelöst, wird mit 2 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator hydriert. Nach fünf Minuten und einer Wasserstoffaufnahme von 55 ccm bei 19°, 744 mm, ber. 50 ccm, hat sich die tiefrote alkoholische Lösung vollkommen entfärbt. Die Hydrierung wird abgebrochen, der Katalysator von der alkoholischen Lösung abfiltriert, mit etwas Alkohol nachgewaschen und der Alkohol bei Unterdruck in einer Wasserstoffatmosphäre abdestilliert. Es bleibt 1 g reines Phenyl-dekalyl-hydroxylamin vom Schmp. 141 bis 143° zurück.

b) zum Phenyl-tert.-dekalylamin.

1 g des Radikals wird wie unter a) hydriert; Wasserstoffaufnahme in 1 Stunde 165 ccm bei 19°, 744 mm, ber. 150,6 ccm. Bei gut gelungener Hydrierung bleibt die alkoholische Lösung beim Aufarbeiten farblos. Der Alkohol kann ohne weiteres abdestilliert werden. Das Amin ist sofort rein, Schmp. 81°. Färbt sich dagegen der Alkohol beim Erwärmen gelb, sind also Spuren des zunächst entstandenen Phenyl-tert.-dekalyl-hydroxylamins noch nicht zum Amin reduziert gewesen, so wird der Alkohol, und nach dem Alkalischmachen des Rückstandes,

das Amin mit Wasserdampf destilliert. Die Ausbeute an Amin beträgt in jedem Falle über 0,9 g, ist also quantitativ.

Nitroso-dekalin und Methylmagnesiumjodid.

Zu einer auf —15° gekühlten Grignard-Lösung aus 1,4 g Magnesium und 8,5 g Methyljodid in 70 ccm absol. Äther wurde die gleichfalls gekühlte Lösung von 5 g Nitrosodekalin in 80 ccm absol. Äther innerhalb von 10 Minuten unter guter Außenkühlung hinzufließen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit nahm dabei eine rotbraune Farbe an, während sich rotviolette Kristalle aus der Ätherlösung abschieden. Bei der Zersetzung mit Eis erhielt man eine hellgelbe, fast farblose Ätherlösung, aus der man 4,8 g Dekalyl-hydroxylamin gewann.

Nitroso-dekalin und Äthylmagnesiumbromid.

1) Zu einer Grignard-Lösung aus 1,4 g Magnesium und 6,5 g Äthylbromid in 60 ccm absol. Äther wurde wie oben eine Lösung von 5 g Nitrosodekalin in 90 ccm absol. Äther innerhalb von 5 Minuten hinzufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch nahm hierbei eine orange Färbung an. Aus der nach dem Zersetzen mit Eis ganz schwach bläulichen, fast farblosen Ätherlösung wurden 4,7 g Dekalyl-hydroxylamin gewonnen.

2) Versuch 1) wurde in der Weise abgeändert, daß man die Grignard-Lösung aus 1,55 g Magnesium und 7,2 g Äthylbromid in 70 ccm absol. Äther zu der Nitrosodekalin-Lösung (5 g in 80 ccm Äther) hinzufließen ließ. Das Ergebnis war das gleiche.

3) Man ließ auf 1,55 g Magnesiumspäne nach und nach das Gemisch von 5 g Nitrosodekalin und 7,2 g Äthylbromid in 80 ccm absolutem Äther fließen. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Auch in diesem Fall war nur Dekalyl-hydroxylamin entstanden.

Nitroso-dekalin und Cyclohexyl-magnesiumchlorid.

1) Eine Lösung von 5 g Nitrosodekalin in 70 ccm absol. Äther wurde unter Kühlung zur Grignard-Lösung aus 2,2 g Magnesium und 10,7 g Cyclohexylchlorid in 60 ccm absol. Äther fließen gelassen und die dunkel-violettbraune Reaktionsflüssigkeit mit Eis zersetzt, wobei sie sich entfärbte. Der kristallinische

Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers war Dekalylhydroxylamin.

2) Auch, wenn man eine Grignard-Lösung aus 2,4 g Magnesium und 11,8 g Cyclohexylchlorid in 100 ccm absol. Äther zu der Nitrosodekalin-Lösung in 40 ccm Äther hinzufließen ließ, konnte als Endprodukt der Reaktion nur Dekalylhydroxylamin isoliert werden.

Nitroso-dekalin und tert.-Butylmagnesiumchlorid.

Entsprechend den Arbeiten von Gilman[31]) wurde eine Grignard-Lösung aus 2,9 g Magnesium und 11,1 g tert.-Butylchlorid auf folgende Art hergestellt: 3 ccm einer Lösung des tert.-Butylchlorids in 50 ccm absol. Äther wurden direkt mit dem mit etwas Jod angeätzten Magnesium vereinigt. Als die Reaktion einsetzte, wurde mit 20 ccm Äther verdünnt und unter Rühren 45 ccm der Butylchlorid-Äther-Lösung langsam zutropfen gelassen, pro Sekunde ein Tropfen. Den Rest der Butylchlorid-Lösung fügte man nach Verdünnung mit weiteren 25 ccm Äther in der gleichen Weise dem Reaktionsgemisch zu. Zur Beendigung der Grignardierung wurde die Lösung unter fortwährendem Rühren dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und unter Kühlung wie üblich mit einer ätherischen Lösung von 5 g Nitrosodekalin versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde mit Eis zersetzt, wobei sie sich entfärbte. Das Reaktionsprodukt erwies sich wieder als Dekalylhydroxylamin.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosodekalin.

12 g Nitrosodekalin wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler in 120 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Mischung ließ man dann eine frisch bereitete Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd in 120 ccm Alkohol langsam hinzufließen. Da sich zunächst die blaue Farbe der Lösung nicht veränderte, wurde das Reaktionsgemisch, das also etwa zehnprozentig an Kaliumhydroxyd war, 20 Minuten lang im Sieden gehalten. Schon nach wenigen Minuten nahm die Lösung eine grüne Farbe an, um sich dann allmählich dunkelrotbraun zu färben. Nach dem Erkalten gab man die alkoholische Lösung in 1500 ccm Wasser und ließ über Nacht stehen. Es hatte sich ein rotbrauner Niederschlag aus der trüben gelben Flüssigkeit abgeschieden, der abgesaugt und

zweimal unter Zusatz von Tierkohle aus Petroläther (Sdp. 70 bis 90°) umkristallisiert wurde. Erhalten 4,6 g weiße Kristalle vom Schmp. 121—123°, die mit Dekalylhydroxylamin keine Schmelzpunktsdepression zeigten. Die Benzoylverbindung schmolz wie die des Dekalylhydroxylamins bei 67—68°.

Das trübe alkalische Filtrat wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und ausgeäthert. Die dreimal mit Tierkohle gekochte Ätherlösung sah hellgrün aus. Sie wurde mit Calciumchlorid getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Abkühlen in Aceton-Kohlensäureschnee-Mischung konnten hieraus 4,4 g farblose Kristalle erhalten werden, die von der blauen ätherischen Lösung durch schnelles Absaugen auf einer gekühlten Nutsche getrennt und durch Umkristallisieren aus Petroläther unter Verwendung von Kohlensäureschnee gereinigt wurden. Sie schmolzen dann bei 24° und gaben mit reinem trans-Nitrodekalin, Schmp. 24°, keine Schmelzpunktserniedrigung.

Stickstoff-Bestimmung:

10,368 mg Subst.: 0,695 ccm N_2 bei 20° und 752 mm.
$C_{10}H_{17}O_2N$. Ber.: N = 7,65%, gef.: N = 7,75%.

Nach dem Abdampfen des Äthers von der blauen Lösung blieben 2,3 g eines blauen Öls zurück, das im wesentlichen aus nicht umgesetztem Nitrosodekalin bestand. Nach zwei Tagen war das Öl zum größten Teil in kristallisiertes dimolekulares Nitrosodekalin übergegangen.

Die beschriebene Trennungsmethode des Nitrodekalins vom Nitrosodekalin war die einzig mögliche. Es wurde auch versucht, diese beiden Stoffe durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum zu trennen. Jedoch konnte man hier wegen der geringen Mengen kein befriedigendes Ergebnis erzielen. Es war nicht möglich, ein vollkommen von Nitrosodekalin freies Nitrodekalin zu destillieren.

Nitrosodekalin und Anilin bzw. Cyclohexylamin.

1) Zu 0,6 g Anilin bzw. 0,65 g Cyclohexylamin in 3 ccm Eisessig wurde 1 g Nitrosodekalin in 10 ccm absol. Alkohol hinzugefügt und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Selbst nach mehrstündigem Kochen konnte keine Umsetzung festgestellt werden. Wurde nicht in alkoholischer Lösung, sondern nur in Eisessig gekocht, so entstand nach längerem Sieden eine braune Lösung, die nach dem Neutralisieren, Ausäthern, Erwärmen der

ätherischen Lösung mit Tierkohle und Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure nur das nicht umgesetzte Nitrosodekalin zurücklieferte, während sich aus der schwefelsauren Lösung nach dem Alkalischmachen das angewandte Amin ausäthern ließ.

2) 5 g Nitrosodekalin und 2,8 g Anilin bezw. 3 g Cyclohexylamin in 50 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol versetzt und die Reaktionsmischung, die sich zunächst nicht veränderte, 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde in viel Wasser gegeben und der ausgefallene, rotbraun gefärbte Niederschlag zweimal aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Er erwies sich als Dekalylhydroxylamin, Schmp. 121—123°.

Nitrosodekalin und Phenylhydroxylamin.

Eine alkoholische Lösung von 3 g Nitrosodekalin und 4 g Phenylhydroxylamin, der man 2 ccm einer konz. Kaliumhydroxyd-Lösung zugesetzt hatte, wurde eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der in Wasser gegebenen Lösung fiel das Dekalylhydroxylamin als Niederschlag aus, der filtriert und mit Wasser, etwas kaltem Alkohol und Äther gewaschen wurde. Das neutralisierte Filtrat wurde ausgeäthert, der Äther mit Tierkohle behandelt und das Azoxybenzol durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt.

Nitrosodekalin und Benzylcyanid.

Eine Mischung von 1,67 g Nitrosodekalin und 1,2 g Benzylcyanid in 20 ccm absol. Alkohol reagierte auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht. Zugabe eines und mehrerer Tropfen konzentrierter Alkalilauge führten ebenfalls zu keiner Kondensation, sondern bewirkten lediglich Verseifung des Benzylcyanids zu Ammoniak und Phenylessigsäure, während das Nitrosodekalin unverändert blieb.

Reduktion des 9,10-Dinitro-dekalins.

Das mit Alkali versetzte Nitrierungsprodukt des Dekalins wurde mehrere Male ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Lösungen eingeengt. Im Verlauf von 14 Tagen hatte sich der größte Teil des in der Lösung enthaltenen Dinitrodekalins in gut ausgebildeten weißen Kristallen abgeschieden, die aus Aceton umkristallisiert wurden, Schmp. 169°. Das Dinitrodekalin ist noch nicht untersucht worden. Auch eine Vollanalyse lag noch nicht vor.

Analyse:

4,401 mg Subst.: 9,486 mg CO_2, 2,693 mg H_2O.
$C_{10}H_{16}O_4N_2$. Ber.: C = 52,62%, H = 7,06%;
Gef.: C = 52,61%, H = 6,85%.
10,857 mg Subst.: 1,160 ccm N_2 bei 20° und 750,6 mm.
Ber.: N = 12,28%, gef.: N = 12,29%.

Sämtliche Versuche der

katalytischen Hydrierung

scheiterten. Das Dinitrodekalin wurde mit Platinoxyd als Katalysator in reinem, säurefreiem Äther, in Eisessig, in reinem Alkohol ohne und mit Salzsäure-Zusatz, sowie mit Willstätter-Katalysator in Eisessig bei Raum- und erhöhter Temperatur mit Wasserstoff behandelt, ohne sich zu verändern.

Dagegen führte die

Reduktion mit Aluminiumamalgam

zum gewünschten Ziel. 10 g fein gepulvertes Dinitrodekalin wurden in 200 ccm Äther unter dauerndem Rühren im Laufe mehrerer Tage allmählich mit 20 g amalgamierten Aluminiumspänen versetzt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser setzte sofort Wasserstoffentwicklung ein. Die Lösung erwärmte sich stark und färbte sich nach einiger Zeit hellblau. Beim Nachlassen der Wasserstoff-Entwicklung bzw. beim Erkalten des Reaktionsgemisches wurde stets von neuem etwas Wasser zugegeben, bis sich nach 3—4 Tagen die Lösung entfärbt hatte. Sie wurde vom ausgeschiedenen Aluminiumoxydhydrat abgesaugt und dieses mit Äther extrahiert. Beim Einengen der vereinigten ätherischen Lösungen schieden sich weiße Kristalle aus, die zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Schmp. 224—225,5°. Feine weiße Nadeln. Ammoniakalische Silberlösung wurde sofort reduziert. Die

Analyse stimmte auf Dihydroxylamino-dekalin:

5,339 mg Subst.: 11,696 mg CO_2, 4,774 mg H_2O.
$C_{10}H_{20}O_2N_2$. Ber.: C = 59,95%, H = 10,07%;
Gef.: C = 59,75%, H = 10,00%.
9,064 mg Subst.: 1,100 ccm N_2 bei 21° und 748,9 mm.
Ber.: N = 13,99%, gef.: N = 13,89%.

Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, in Alkohol und in Methylalkohol löst sie sich schwer. Ihre Lösungen zersetzen sich allmählich unter Gelbfärbung.

Diacetylverbindung des 9,10-Dihydroxylamino-dekalins.

0,4 g Dihydroxylamin wurden mit 0,5 g Essigsäureanhydrid vorsichtig bis zur Schmelze erwärmt und diese mit etwas Wasser durchgeschüttelt. Sofort schied sich die Acetylverbindung ab; sie wurde abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 136—137°.

Analyse:

5,785 mg Subst.: 12,564 mg CO_2, 4,433 mg H_2O.
$C_{14}H_{24}O_4N_2$. Ber.: C = 59,11%, H = 8,51%;
Gef.: C = 59,24%, H = 8,57%.
8,851 mg Subst.: 0,772 ccm N_2 bei 22,5° und 744 mm.
Ber.: N = 9,86%, gef.: N = 9,86%.

Weitere Reduktionsversuche wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Anmerkungen:

[1]) W. Hückel und M. Blohm, A. **502**, 122—124 (1933). — Die eingeklammerten Zahlen verweisen auf die Konstitutionsformeln der betreffenden Verbindungen in der Übersicht am Ende des theoretischen Teils (Seite 11).

[2]) B. **31**, 219 (1898).

[3]) V. Meyer und M. Ceresole, B. **15**, 3067 (1882); V. Meyer und Ad. Müller, B. **16**, 610 (1883).

[4]) B. **21**, 1293 (1888).

[5]) B. **27**, 445 (1894).

[6]) B. **27**, 454 (1894).

[7]) B. **7**, 1638 (1874).

[8]) B. **27**, 1182, 1274 (1894).

[9]) v. Baeyer, B. **28**, 650 (1895).

[10]) Piloty und Ruff, B. **31**, 457, 456 (1898).

[11]) E. Bamberger und Ad. Rising, A. **316**, 279, 282, 284, 285, 287, 289, 290, 309 (1901); B. **28**, 245 (1895); B. **33**, 3632 (1900); B. **34**, 3877 (1901); usw.

[12]) Caro, Z. Ang. **1898**, 845.

[13]) Bamberger und R. Seligman, B. **36**, 685 (1903).

[14]) Außer den unter [11]) genannten Arbeiten vgl.: H. v. Pechmann und A. Nold, B. **31**, 560 (1898); s. auch D. Ll. Hammick, J. ch. Soc. **1931**, 3105—3111.

[15]) v. Baeyer, B. **7**, 1638 (1874); B. **8**, 615 (1875); R. Willstätter und H. Kubli, B. **41**, 1938 (1908).

[16]) Bamberger, B. **43**, 1842 (1910).

[17]) Cannizzaro und Andreocci, G. **26** I, 30, 33 (1896).

[18]) Piloty und B. Graf Schwerin, B. **34**, 1870 (1901).

[19]) Bamberger und Fr. Brady, B. **33**, 274 (1900).

[20]) Bamberger, B. **29**, 102 (1896).

[21]) Thiele, B. **42**, 2578; Knorr und Weidel, B. **42**, 3523, Anm. 4 (1909).

[22]) Bamberger und E. Renauld, B. **30**, 2278—2279 (1897).

[23]) B. **32**, 2341, 2344; **33**, 959; **35**, 1226, 1236; **36**, 960.

[24]) Bamberger und Rising, B. **33**, 1939 (1900).

[25]) Wieland und St. Gambarjan, B. **39**, 1499; W. und Al. Roseeu, B. **45**, 494 (1912); **48**, 1117 (1915).

[26]) Wieland und M. Offenbächer, B. **47**, 2111 (1914); W. und K. Roth, B. **53**, 210 (1920); W. und Fr. Kögl, B. **55**, 1798 (1922).

[27]) Piloty und Graf Schwerin, B. **34**, 1880, 2354 (1901).

[28]) Piloty und W. Vogel, B. **36**, 1302 (1903).

[29]) Vgl. Anm. 26, ferner: K. H. Meyer und H. G. Billroth, B. **52**, 1478 (1919).

[30]) S. die Anmerkungen bei [1]).

[31]) Vgl.: Gilman und Zoellner, Am. Soc. **50**, 425—428 (1928); **55**, 1559—1567 (1933).

Lebenslauf.

Ich, Wolfgang Johannes Liegel, wurde am 9. August 1911 als Sohn des im Kriege gefallenen Ingenieurs Paul Johannes Liegel und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Scheithauer, beide arischer Abkunft, in Essen geboren. Nach dem Besuch der realgymnasialen Abteilung der Goethe-Schule in Essen-Rüttenscheid, an der ich Ostern 1930 die Reifeprüfung bestand, ließ ich mich an der Universität Breslau als Student der Mathematik und Naturwissenschaften immatrikulieren. Nach einer kurzen Unterbrechung meines Studiums wandte ich mich der Chemie zu. Die beiden Verbandsexamina legte ich Anfang 1935 und 1936 ab. Darauf begann ich auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Hückel mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit, die ich Ende des Sommersemesters 1938 beendete.

Ich nahm an Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Professoren teil:

Arndt, Biltz, Ferber, Hückel, Koenigs, Meyer, Neumann, Neunhoeffer, Slotta, Spangenberg, Bergmann, Reiche, Schaefer, Hoheisel, Rademacher, Radon, Wagener, Kühnemann u. a.

Allen meinen Lehrern bin ich zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Hückel aussprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er der Durchführung dieser Arbeit hat zuteil werden lassen.